

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of : THE COMMISSIONER IS AUTHORIZED  
Yoshiki SUGETA et al. : TO CHARGE ANY DEFICIENCY IN THE  
Serial No. NEW : FEE FOR THIS PAPER TO DEPOSIT  
Filed June 25, 2003 : ACCOUNT NO. 23-0975.  
Attn: APPLICATION BRANCH  
Attorney Docket No. 2003-0880A

METHOD OF FORMING FINE PATTERNS

CLAIM OF PRIORITY UNDER 35 USC 119

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Applicants in the above-entitled application hereby claim the date of priority under the International Convention of Japanese Patent Application No. 2002-186198, filed June 26, 2002, as acknowledged in the Declaration of this application.

A certified copy of said Japanese Patent Application is submitted herewith.

Respectfully submitted,

Yoshiki SUGETA et al.

By Matthew Jacob  
Matthew Jacob  
Registration No. 25,154  
Attorney for Applicants

MJ/da  
Washington, D.C. 20006-1021  
Telephone (202) 721-8200  
Facsimile (202) 721-8250  
June 25, 2003

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 6月26日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-186198

[ ST.10/C ]:

[ JP2002-186198 ]

出 願 人

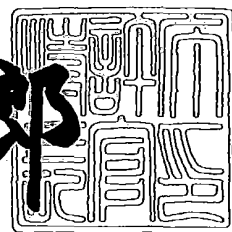
Applicant(s):

東京応化工業株式会社

2003年 5月23日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3037937

【書類名】 特許願  
【整理番号】 T01-02010  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 H01L 21/027  
【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業  
株式会社内

【氏名】 菅田 祥樹

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業  
株式会社内

【氏名】 金子 文武

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業  
株式会社内

【氏名】 立川 俊和

【特許出願人】

【識別番号】 000220239

【氏名又は名称】 東京応化工業株式会社

【代表者】 横田 晃

【代理人】

【識別番号】 100098800

【弁理士】

【氏名又は名称】 長谷川 洋子

【電話番号】 03-3669-0511

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 056410

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】	明細書	1
【物件名】	要約書	1
【プルーフの要否】	要	

【書類名】 明細書

【発明の名称】 微細パターンの形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ホトレジストパターンを有する基板上にパターン微細化用被覆形成剤を被覆する工程、基板の端縁部および／または裏面部に付着した不要な被覆形成剤を除去する工程、熱処理により該被覆形成剤を熱収縮させ、その熱収縮作用を利用してホトレジストパターン間の間隔を狭小せしめる工程、および上記被覆形成剤を除去する工程を含む、微細パターンの形成方法。

【請求項2】 基板の端縁部および／または裏面部に付着した不要な被覆形成剤の除去を、水または水溶性有機溶媒を主成分とした除去液を用いて行う、請求項1記載の微細パターンの形成方法。

【請求項3】 水溶性有機溶媒が、アルコール系溶媒、スルホキシド系溶媒、スルホン系溶媒、アミド系溶媒、ラクタム系溶媒、イミダゾリジノン系溶媒、ラクトン系溶媒、グリコール系溶媒、およびエーテル系溶媒の中から選ばれる少なくとも1種である、請求項2記載の微細パターンの形成方法。

【請求項4】 被覆形成剤が水溶性ポリマーを含有する、請求項1～3のいずれか1項に記載の微細パターンの形成方法。

【請求項5】 水溶性ポリマーがアルキレングリコール系重合体、セルロース系誘導体、ビニル系重合体、アクリル系重合体、尿素系重合体、エポキシ系重合体、メラミン系重合体、およびナイロン系重合体の中から選ばれる少なくとも1種である、請求項4記載の微細パターンの形成方法。

【請求項6】 被覆形成剤が固形分濃度3～50質量%の水溶液である、請求項1～5のいずれか1項に記載の微細パターンの形成方法。

【請求項7】 熱処理を、基板上のホトレジストパターンに熱流動を起させない温度で加熱して行う、請求項1～6のいずれか1項に記載の微細パターンの形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はホトリソグラフィ技術分野における微細パターンの形成方法に関する。さらに詳しくは、近年の半導体デバイスの集積化、微小化に対応し得る微細パターンの形成方法に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

半導体デバイス、液晶デバイス等の電子部品の製造においては、基板にエッチングなどの処理を施すに際し、活性放射線に感応するいわゆる感放射線ホトレジストを用いて基板上に被膜（ホトレジスト層）を設け、次いでこれを活性放射線で選択的に照射して露光し、現像処理を行って、ホトレジスト層を選択的に溶解除去して基板上に画像パターン（ホトレジストパターン）を形成し、これを保護層（マスクパターン）として基板にホールパターン、トレンチパターン等のコンタクト用パターンなどの各種パターンを形成するホトリソグラフィ技術が用いられている。

## 【0003】

近年、半導体デバイスの集積化、微小化の傾向が高まり、これらパターンの形成についても微細化が進み、現在パターン幅 $0.20\mu\text{m}$ 以下の超微細加工が要求されており、マスクパターン形成に用いられる活性光線も、KrF、ArF、 $\text{F}_2$ エキシマレーザー光や、電子線などの短波長の照射光が利用され、マスクパターン形成材料としてのホトレジスト材料についても、これらの照射光に対応した物性をもつものの研究・開発が行われている。

## 【0004】

このようなホトレジスト材料の面からの超微細化対応策に加え、パターン形成方法の面からも、ホトレジスト材料のもつ解像度の限界を超える技術の研究・開発が行われている。

## 【0005】

例えば、特開平5-166717号公報では、基板上に塗布したパターン形成用レジストに抜きパターンを形成した後、該パターン形成用レジストとミキシングするミキシング生成用レジストを基板全面に塗布した後、ベークして、ミキシング層をパターン形成用レジスト側壁～表面に形成し、前記ミキシング生成用レ

ジストの非ミキシング部分を除去して、上記ミキシング層寸法分の微細化を図った抜きパターン形成方法が開示されている。また特開平5-241348号公報では、酸発生剤を含有するレジストパターンを形成した基板の上に、酸の存在下で不溶化する樹脂を被着した後、熱処理し、前記樹脂にレジストから酸を拡散させて樹脂とレジストパターン界面付近に一定厚さのレジストを形成した後、現像して、酸の拡散がされていない樹脂部分を除去することにより、上記一定の厚さ寸法分の微細化を図ったパターン形成方法が開示されている。

## 【0006】

しかしながらこれらの方法は、レジストパターン側壁に形成される層の厚さのコントロールが難しく、ウェーハ面内の熱依存性が十数nm/℃程度と大きく、現在の半導体デバイスの製造で用いられる加熱装置ではウェーハ面内を均一に保つことが非常に困難であり、パターン寸法のバラツキの発生を抑制することができないという問題がある。

## 【0007】

一方、レジストパターンを熱処理等で流動化させパターン寸法を微細化する方法も知られている。例えば特開平1-307228号公報では、基板の上にレジストパターンを形成した後、熱処理を行い、レジストパターンの断面形状を変形させることにより、微細なパターンを形成する方法が開示されている。また特開平4-364021号公報では、レジストパターンを形成した後、加熱し、レジストの流動化によりそのパターン寸法を変化させて微細なパターンを形成する方法が開示されている。

## 【0008】

これらの方法は、ウェーハ面内の熱依存性は数nm/℃程度であり、この点での問題点は少ないものの、熱処理によるレジストの変形・流動のコントロールが困難なため、ウェーハ面内で均一なレジストパターンを設けることが難しいという問題がある。

## 【0009】

上記方法をさらに発展させた方法として、例えば特開平7-45510号公報では、基板の上にレジストパターンを形成した後、基板の上に前記レジストパターン

の流動しすぎを防止するためのストッパとしての樹脂を形成し、次いで熱処理し、レジストを流動化させてパターン寸法を変化させた後、樹脂を除去して微細なパターンを形成する方法が開示されている。そして上記樹脂として、具体的にはポリビニルアルコールを用いているが、ポリビニルアルコールは、水に対する溶解性が不十分なため、水洗で完全に除去することが難しく、良好なプロフィルのパターンの形成が難しく、また経時安定性の面でも必ずしも満足し得るものとはいえない。

#### 【0010】

ところで、基板上に水溶性樹脂などの塗布液を塗布する方法としては、スピナー等による回転塗布方法が多く用いられている。この回転塗布法では、基板の中心部から縁辺部に向けて基板表面全体にほぼ均一な膜厚で塗膜が形成されるようになっているが、表面張力の作用で基板の周辺部に塗布液が凝集して肉厚部分を生じたり、被覆の必要がない基板縁辺部や裏面にまで塗布液が付着して、しばしばその後の基板の加工に支障をきたすという問題がある。このような不要な塗布液が付着させたまま製造工程を経ると、パーティクルが発生するおそれがあり、これがデバイスに汚染を生じさせることにもなり得る。

#### 【0011】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記事情に鑑みてなされたもので、ホトレジストパターン（マスクパターン）を有する基板上に被覆形成剤を被覆してパターン形成を行う微細パターンの形成方法において、パターン寸法の制御性に優れるとともに、良好なプロフィルおよび半導体デバイスにおける要求特性を備えた微細パターンを得ることができ、さらにデバイスの汚染の原因となり得るパーティクルの発生を防止した、微細パターンの形成方法を提供することを目的とする。

#### 【0012】

##### 【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するために本発明は、ホトレジストパターンを有する基板上にパターン微細化用被覆形成剤を被覆する工程、基板の端縁部および／または裏面に付着した不要な被覆形成剤を除去する工程、熱処理により該被覆形成剤を熱

収縮させ、その熱収縮作用を利用してホトレジストパターン間の間隔を狭小せしめる工程、および上記被覆形成剤を除去する工程を含む、微細パターンの形成方法を提供する。

【0013】

上記において、基板の端縁部および／または裏面部に付着した不要な被覆形成剤の除去を、水または水溶性有機溶媒を主成分とした除去液を用いて行うのが好ましい。

【0014】

また上記水溶性有機溶媒として、アルコール系溶媒、スルホキシド系溶媒、スルホン系溶媒、アミド系溶媒、ラクタム系溶媒、イミダゾリジノン系溶媒、ラクトン系溶媒、グリコール系溶媒、およびエーテル系溶媒の中から選ばれる少なくとも1種を用いるのが好ましい。

【0015】

また上記において、熱処理を、基板上のホトレジストパターンに熱流動を起させない温度で加熱して行うのが好ましい。

【0016】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳述する。

【0017】

なお、本発明において「基板の端縁部および／または裏面部」とは、基板表面の縁辺部や周縁部、およびその裏面部など、半導体素子や液晶表示素子等の製造において、これら素子の製造に通常必要とされない基板部分を広く意味する。

【0018】

本発明で用いるホトレジストパターンを有する基板の作製は、特に限定されるものでなく、半導体デバイス、液晶表示素子、磁気ヘッドあるいはマイクロレンズなどの製造において用いられる常法により行うことができる。例えば、シリコンウェーハ等の基板上に、化学増幅型等のホトレジスト用組成物を、スピンナーなどで塗布、乾燥してホトレジスト層を形成した後、縮小投影露光装置などにより、紫外線、deep-UV、エキシマレーザー光などの活性光線を、所望のマ

スクパターンを介して照射するか、あるいは電子線により描画した後、加熱し、次いでこれを現像液、例えば1～10質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH) 水溶液等のアルカリ性水溶液などを用いて現像処理することによって、基板上にホトレジストパターンを形成することができる。

## 【0019】

なお、ホトレジストパターンの材料となるホトレジスト用組成物としては、特に限定されるものではなく、i、g線用ホトレジスト組成物、KrF、ArF、F<sub>2</sub>等のエキシマレーザー用ホトレジスト組成物、さらにはEB（電子線）用ホトレジスト組成物等、広く一般的に用いられるホトレジスト組成物を用いることができる。

## 【0020】

## a. 被覆形成剤塗布工程

次いで、このようなマスクパターンとしてのホトレジストパターンを有する基板上に被覆形成剤を塗布し被覆する。なお、被覆形成剤を塗布した後に、80～100℃の温度で30～90秒間、基板にプリベークを施してもよい。

## 【0021】

被覆方法は従来の熱フロープロセスにおいて通常行われていた方法に従って行うことができる。すなわち、バーコーター法、ロールコーター法、スリットコーター法、スピナーを用いた回転塗布方法等の公知の手段により、上記パターン微細化用被覆形成剤の水溶液を、基板上に塗布する。

## 【0022】

本発明に用いられる被覆形成剤は、基板上に設けられたホトレジストパターン（マスクパターン）の間に画定された、ホールパターン、トレンチパターンなどに代表されるパターンを被覆するためのものであって、その熱収縮作用によって、上記ホトレジスト間に画定されたパターンの広さ、幅を狭小ならしめて、微小なパターンを形成するのに用いられるものである。

## 【0023】

このような被覆形成剤として、水溶性ポリマーを含有するものが好ましく用いられる。

## 【0024】

上記水溶性ポリマーは、室温で水に溶解し得るポリマーであればよく、特に制限されるものでないが、アクリル系重合体、ビニル系重合体、セルロース系誘導体、アルキレングリコール系重合体、尿素系重合体、メラミン系重合体、エポキシ系重合体、アミド系重合体などが好ましく用いられる。

## 【0025】

アクリル系重合体としては、例えば、アクリル酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、N，N-ジメチルアクリルアミド、N，N-ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、N，N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N，N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N，N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、N，N-ジメチルアミノエチルアクリレート、アクリロイルモルホリン等の単量体を構成成分とする重合体または共重合体が挙げられる。

## 【0026】

ビニル系重合体としては、例えば、N-ビニルピロリドン、ビニルイミダゾリジノン、酢酸ビニル等の単量体を構成成分とする重合体または共重合体が挙げられる。

## 【0027】

セルロース系誘導体としては、例えばヒドロキシプロピルメチルセルロースフタレート、ヒドロキシプロピルメチルセルロースアセテートフタレート、ヒドロキシプロピルメチルセルロースヘキサヒドロフタレート、ヒドロキシプロピルメチルセルロースアセテートサクシネート、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルセルロール、セルロールアセテートヘキサヒドロフタレート、カルボキシメチルセルロース、エチルセルロース、メチルセルロース等が挙げられる。

## 【0028】

アルキレングリコール系重合体としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール等の付加重合体または付加共重合体などが挙げられる。

## 【0029】

尿素系重合体としては、例えば、メチロール化尿素、ジメチロール化尿素、エチレン尿素等を構成成分とするものが挙げられる。

【0030】

メラミン系重合体としては、例えば、メトキシメチル化メラミン、メトキシメチル化イソブトキシメチル化メラミン、メトキシエチル化メラミン等を構成成分とするものが挙げられる。

【0031】

さらに、エポキシ系重合体、ナイロン系重合体などの中で水溶性のものも用いることができる。

【0032】

中でも、アルキレングリコール系重合体、セルロース系重合体、ビニル系重合体、アクリル系重合体の中から選ばれる少なくとも1種を含む構成とするのが好ましく、特に、pH調整が容易であるという点からアクリル系重合体が最も好ましい。さらには、アクリル系重合体以外の水溶性ポリマーとの共重合体とすることが、加熱処理時にホトレジストパターンの形状を維持しつつ、ホトレジストパターン間隔の収縮効率を高くすることができるという点から好ましい。水溶性ポリマーは1種または2種以上を用いることができる。

【0033】

水溶性ポリマーは、共重合体として用いた場合、構成成分の配合比は特に限定されるものでないが、特に経時安定性を重視するなら、アクリル系重合体の配合比を、それ以外の他の構成重合体よりも多くすることが好ましい。なお、経時安定性の向上は、アクリル系重合体を上記のように過多に配合する以外に、p-トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸等の酸性化合物を添加することにより解決することも可能である。

【0034】

被覆形成剤にはさらに、水溶性アミンを配合してもよい。水溶性アミンとしては、25℃の水溶液におけるpKa（酸解離定数）が7.5～13のアミン類が、不純物発生防止、pH調整等の点から好ましく用いられる。具体的には、例えば、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、2-

(2-アミノエトキシ)エタノール、N、N-ジメチルエタノールアミン、N、N-ジエチルエタノールアミン、N、N-ジブチルエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミン、N-ブチルエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン等のアルカノールアミン類；ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、プロピレンジアミン、N、N-ジエチルエチレンジアミン、1，4-ブタンジアミン、N-エチル-エチレンジアミン、1，2-プロパンジアミン、1，3-プロパンジアミン、1，6-ヘキサレンジアミン等のポリアルキレンポリアミン類；2-エチル-ヘキシルアミン、ジオクチルアミン、トリブチルアミン、トリプロピルアミン、トリアリルアミン、ヘプチルアミン、シクロヘキシルアミン等の脂肪族アミン；ベンジルアミン、ジフェニルアミン等の芳香族アミン類；ピペラジン、N-メチル-ピペラジン、メチル-ピペラジン、ヒドロキシエチルピペラジン等の環状アミン類等が挙げられる。中でも、沸点140℃以上（760mmHg）のものが好ましく、例えばモノエタノールアミン、トリエタノールアミン等が好ましく用いられる。

## 【0035】

水溶性アミンは、被覆形成剤（固形分）に対して0.1～30質量％程度の割合で配合するのが好ましく、特に2～15質量％程度である。0.1質量％未満では経時による液の劣化が生じるおそれがあり、一方、30質量％超ではホトレジストパターンの形状悪化を生じるおそれがある。

## 【0036】

また本発明に用いられるパターン微細化用被覆形成剤には、ホトレジストパターン寸法の微細化、ディフェクトの発生抑制などの点から、所望により、さらに非アミン系水溶性有機溶媒を配合してもよい。

## 【0037】

かかる非アミン系水溶性有機溶媒としては、水と混和性のある非アミン系有機溶媒であればよく、例えばジメチルスルホキシド等のスルホキシド類；ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、ビス（2-ヒドロキシエチル）スルホン、テトラメチレンスルホン等のスルホン類；N、N-ジメチルホルムアミド、N-メチル

ホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチルアセトアミド、N、N-ジエチルアセトアミド等のアミド類；N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、N-プロピル-2-ピロリドン、N-ヒドロキシメチル-2-ピロリドン、N-ヒドロキシエチル-2-ピロリドン等のラクタム類；1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジエチル-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジイソプロピル-2-イミダゾリジノン等のイミダゾリジノン類；エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、グリセリン、1, 2-ブチレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、2, 3-ブチレングリコール等の多価アルコール類およびその誘導体が挙げられる。中でも、ホトレジストパターン寸法の微細化、ディフェクト発生抑制の点から多価アルコール類およびその誘導体が好ましく、特にはグリセリンが好ましく用いられる。非アミン系水溶性有機溶媒は1種または2種以上を用いることができる。

## 【0038】

非アミン系水溶性有機溶媒を配合する場合、水溶性ポリマーに対して0.1～30質量%程度の割合で配合するのが好ましく、特には0.5～15質量%程度である。上記配合量が0.1質量%未満ではディフェクト低減効果が低くなりがちであり、一方、30質量%超ではホトレジストパターンとの間でミキシング層を形成しがちとなり、好ましくない。

## 【0039】

被覆形成剤にはさらに、塗布均一性、面内均一性等の点から、所望により、界面活性剤を配合することができる。

## 【0040】

界面活性剤としては、上記水溶性ポリマーに添加した際、溶解性が高く、懸濁

を発生せず、ポリマー成分に対する相溶性がある、等の特性を有するものが好ましく用いられる。このような特性を満たす界面活性剤を用いることにより、特に被覆形成剤を塗布する際の気泡（マイクロフォーム）発生と関係があるとされる、デフエクトの発生を効果的に防止することができる。

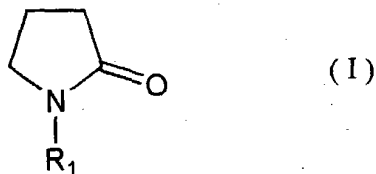
## 【0041】

上記の点から、本発明に用いられる界面活性剤としては、N-アルキルピロリドン系界面活性剤、第4級アンモニウム塩系界面活性剤、およびポリオキシエチレンのリン酸エステル系界面活性剤の中から選ばれる少なくとも1種が好ましく用いられる。

## 【0042】

N-アルキルピロリドン系界面活性剤としては、下記一般式 (I)

## 【0043】



## 【0044】

(式中、R<sub>1</sub>は炭素原子数6以上のアルキル基を示す)

で表されるものが好ましい。

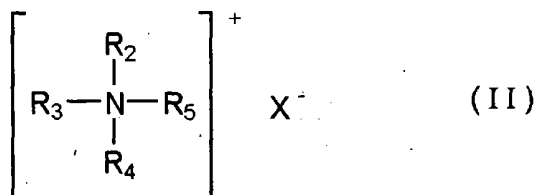
## 【0045】

かかるN-アルキルピロリドン系界面活性剤として、具体的には、N-ヘキシル-2-ピロリドン、N-ヘプチル-2-ピロリドン、N-オクチル-2-ピロリドン、N-ノニル-2-ピロリドン、N-デシル-2-ピロリドン、N-デシル-2-ピロリドン、N-ウンデシル-2-ピロリドン、N-ドデシル-2-ピロリドン、N-トリデシル-2-ピロリドン、N-テトラデシル-2-ピロリドン、N-ペンタデシル-2-ピロリドン、N-ヘキサデシル-2-ピロリドン、N-ヘプタデシル-2-ピロリドン、N-オクタデシル-2-ピロリドン等が挙げられる。中でもN-オクチル-2-ピロリドン（「SURFADONE LP100」；ISP社製）が好ましく用いられる。

## 【0046】

第4級アンモニウム系界面活性剤としては、下記一般式 (II)

【0047】



【0048】

〔式中、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ はそれぞれ独立にアルキル基またはヒドロキシア  
ルキル基を示し（ただし、そのうちの少なくとも1つは炭素原子数6以上のアル  
キル基またはヒドロキシア  
ルキル基を示す）； $X^-$ は水酸化物イオンまたはハロゲ  
ンイオンを示す〕

で表されるものが好ましい。

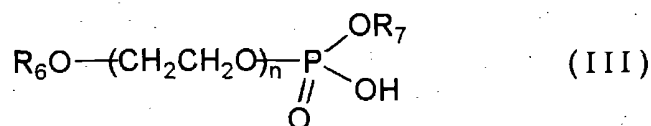
【0049】

かかる第4級アンモニウム系界面活性剤として、具体的には、ドデシルトリメ  
チルアンモニウムヒドロキシド、トリデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシ  
ド、テトラデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ペンタデシルトリメチ  
ルアンモニウムヒドロキシド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシ  
ド、ヘプタデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、オクタデシルトリメチ  
ルアンモニウムヒドロキシド等が挙げられる。中でも、ヘキサデシルトリメチル  
アンモニウムヒドロキシドが好ましく用いられる。

【0050】

ポリオキシエチレンのリン酸エステル系界面活性剤としては、下記一般式 (II  
I)

【0051】



【0052】

（式中、 $R_6$ は炭素原子数1～10のアルキル基またはアルキルア  
リル基を示し

;  $R_7$ は水素原子または  $(CH_2CH_2O)R_6$  (ここで  $R_6$ は上記で定義したとおり)を示し;  $n$ は1~20の整数を示す)

で示されるものが好ましい。

#### 【0053】

かかるポリオキシエチレンのリン酸エステル系界面活性剤としては、具体的には「プライサーフA212E」、「プライサーフA210G」(以上、いずれも第一工業製薬(株)製)等として市販されているものを好適に用いることができる。

#### 【0054】

界面活性剤を配合する場合、被覆形成剤(固形分)に対して0.1~10質量%程度の割合で配合するのが好ましく、特に0.2~2質量%程度である。上記範囲内で配合することにより、塗布性の悪化に起因する、面内均一性の低下に伴うパターンの収縮率のバラツキ、あるいはマイクロフォームと呼ばれる塗布時に発生する気泡に因果関係が深いと考えられるディフェクトの発生といった問題を効果的に予防し得る。

#### 【0055】

本発明に用いられる被覆形成剤は、固形分濃度3~50質量%の水溶液として用いるのが好ましく、固形分濃度5~20質量%の水溶液として用いるのが特に好ましい。固形分濃度が3質量%未満では基板への被覆不良となるおそれがあり、一方、50質量%超では、濃度を高めたことに見合う効果の向上が認められず、取扱い性の点からも好ましくない。

#### 【0056】

なお、本発明に用いられるパターン微細化用被覆形成剤は、上記したように溶媒として水を用いた水溶液として通常用いられるが、水とアルコール系溶媒との混合溶媒を用いることもできる。アルコール系溶媒としては、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール等の1価アルコール等が挙げられる。これらのアルコール系溶媒は、水に対して30質量%程度を上限として混合して用いられる。

#### 【0057】

## b. 基板の端縁部・裏面部に付着した不要な被覆形成剤の除去工程

上記 a. 工程において、特にスピナー等を用いた回転塗布法によって被覆形成剤を塗布した場合、被覆形成剤は遠心力により放射方向に拡散塗布される。このようにして基板上に塗布された被覆形成剤は、基板の周縁部、辺縁部の膜厚が基板中央部よりも厚く、また基板の裏面にも被覆形成剤が回り込んで付着してしまふことがあり、これら不要な付着は、パーティクル発生の要因ともなり、これがデバイスに汚染を生じさせる場合があり、しばしばこの後の基板の加工に支障をきたす。そこでこのように基板の周辺部、縁辺部および裏面部の少なくとも一部に付着した不要な被覆形成剤を洗浄除去（エッジリンス、バックリンス）する。該エッジリンス工程で基板の端縁部・裏面部に付着した被覆形成剤を除去する工程を設けることにより、パーティクル発生に起因するデバイスの汚染を防止する効果が得られる。

## 【0058】

このような水溶性被膜で構成される被覆形成剤のエッジリンス工程においては、水または水溶性有機溶媒を主成分とした除去液が好ましく用いられる。

## 【0059】

水または水溶性有機溶媒を主成分とする除去液としては、水、アルコール系溶媒、スルホキシド系溶媒、スルホン系溶媒、アミド系溶媒、ラクタム系溶媒、イミダゾリジノン系溶媒、ラクトン系溶媒、グリコール系溶媒、およびエーテル系溶媒の中から選ばれる少なくとも1種を主成分とする除去液が挙げられる。

## 【0060】

アルコール系溶媒としては、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、グリセリン等が挙げられる。

## 【0061】

スルホキシド系溶媒としては、ジメチルスルホキシド（DMSO）等が挙げられる。

## 【0062】

スルホン系溶媒としては、ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、ビス（2-ヒドロキシエチル）スルホン、テトラメチレンスルホン等が挙げられる。

【0063】

アミド系溶媒としては、N，N-ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N-メチルアセトアミド、N，N-ジエチルアセトアミド等が挙げられる。

【0064】

ラクタム系溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、N-プロピル-2-ピロリドン、N-ヒドロキシメチル-2-ピロリドン、N-ヒドロキシエチル-2-ピロリドン等が挙げられる。

【0065】

イミダゾリジノン系溶媒としては、1，3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1，3-ジエチル-2-イミダゾリジノン、1，3-ジイソプロピル-2-イミダゾリジノン等が挙げられる。

【0066】

ラクトン系溶媒としては、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン等が挙げられる。

【0067】

グリコール系溶媒としては、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル等が挙げられる。

【0068】

エーテル系溶媒としては、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、メチルフェニルエーテル（＝アニソール）等が挙げられる。

【0069】

これらの水溶性有機溶媒は2種以上を混合して用いてもよい。なお、上記水溶性有機溶媒に、本発明効果を損わない範囲で、非水溶性有機溶媒を配合することも可能である。このような非水溶性有機溶媒として、例えばプロピレングリコー

ルモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）などが挙げられる。

【0070】

不要な被覆形成剤を除去する方法としては、特に限定されるものでなく、種々の方法を用いることができる。

【0071】

例えば、除去液供給ノズルにより、基板を回転させながらその周縁部や裏面部に除去液を滴下、または吹き付ける方法が挙げられる。

【0072】

あるいは、あらかじめ除去液を満たした貯留部に基板の縁辺部を水平方向から挿入した後、貯留部内の除去液に基板の縁辺部を所定時間浸漬する方法等が挙げられる。

【0073】

除去処理時間は、通常15～120秒間行われる。

【0074】

なお、このb.工程は、例えば、被覆形成剤をホトレジストパターンを有する基板上に塗布した後、乾燥工程前において、あるいは、被覆形成剤をホトレジストパターンを有する基板上に塗布した後、乾燥工程において、あるいは、乾燥工程後、後続の加熱処理（熱収縮）工程の前において、好ましく行うことができる。

【0075】

c. 熱処理（熱収縮）工程

次いで熱処理を行って、被覆形成剤からなる塗膜を熱収縮させる。この塗膜の熱収縮力の影響を受けて、該塗膜に接するホトレジストパターンの寸法が、塗膜の熱収縮相当分大きくなり、ホトレジストパターンが幅広・広大となり、ホトレジストパターン間の間隔が狭められる。このホトレジストパターン間の間隔は、すなわち、最終的に得られるパターンの径や幅を規定することから、これによりホールパターンの径やトレンチパターンの幅を狭小化、幅狭化させることができ、パターンの微細化を行うことができる。

【0076】

加熱温度は、被覆形成剤からなる塗膜の熱収縮を起こし得る温度であって、パターンの微細化を行うに十分な温度であれば、特に限定されるものでないが、ホトレジストパターンに熱流動を起させない温度で加熱するのが好ましい。ホトレジストパターンに熱流動を起させない温度とは、被覆形成剤からなる塗膜の形成がされてなく、ホトレジストパターンだけを形成した基板を加熱した場合、該ホトレジストパターンに寸法変化を生じさせない温度をいう。このような温度での加熱処理により、プロフィルの良好な微細パターンの形成をより一層効果的に行うことができ、また特にウェーハ面内におけるデューティ (Duty) 比、すなわちウェーハ面内におけるパターン間隔に対する依存性を小さくすることができる等の点において極めて効果的である。

## 【0077】

本発明では、ホトレジスト材料よりも低い軟化点をもつ被覆形成剤材料が好ましく用いられる。

## 【0078】

現在のホトリソグラフィ技術において用いられる種々のホトレジスト組成物の熱流動を起させない温度を考慮すると、上記加熱処理は通常、80～160℃程度の温度で、30～90秒間程度行われる。

## 【0079】

また、被覆形成剤からなる塗膜の厚さとしては、ホトレジストパターンの高さと同程度あるいはそれを覆う程度の高さが好ましく、通常、0.1～0.5  $\mu\text{m}$  程度が適当である。

## 【0080】

## d. 被覆形成剤除去工程

この後、パターン上に残留する被覆形成剤からなる塗膜は、水系溶媒、好ましくは純水により10～60秒間洗浄することにより除去する。なお、水除去に先立ち、所望によりアルカリ水溶液（例えば、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH)、コリンなど）でリンス処理をしてもよい。本発明に係る被覆形成剤は、水での洗浄除去が容易で、かつ、基板およびホトレジストパターンから完全に除去することができる。

【0081】

そして基板上に、幅広・広大となったホトレジストパターンの間に画定された、微小化されたパターンを有する基板が得られる。

【0082】

本発明により得られる微細パターンは、これまでの方法によって得られる解像限界よりもより微細なパターンサイズを有するとともに、良好なプロフィルを有し、所要の要求特性を十分に満足し得る物性を備えたものである。

【0083】

なお、上記 a. ～ d. 工程を複数回、繰返して行ってもよい。このように a. ～ d. 工程を複数回繰返すことにより、ホトレジストパターン（マスクパターン）を徐々に幅広・広大とすることができる。またエッジリンス処理工程をその都度行うことにより、厚膜のホトレジストパターンを有する基板を用いた場合でも、パターン崩れや変形を生じることなく、良好なプロフィルの微細パターンを形成することができる。

【0084】

本発明が適用される技術分野としては、半導体分野に限られず、広く液晶表示素子、磁気ヘッド製造、さらにはマイクロレンズ製造等に用いることが可能であ

【0085】

【実施例】

次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。なお、配合量は特記しない限り質量%である。

【0086】

（実施例1）

アクリル酸とビニルピロリドンのコポリマー（アクリル酸：ビニルピロリドン＝2：1（重合比））6.36g、トリエタノールアミン0.58g、およびポリオキシエチレンのリン酸エステル系界面活性剤（「プライサーフ A210G」；第一工業製薬（株）製）0.06gを水93gに溶解し、全体の固形分濃度を7.0質量%とした被覆形成剤を調製した。

【0087】

一方、基板上にポジ型ホトレジストである「TDUR-P036PM」（東京応化工業（株）製）を回転塗布し、80℃で90秒間ベーク処理し、膜厚0.48  $\mu\text{m}$ のホトレジスト層を形成した。

【0088】

該ホトレジスト層に対して、露光装置（「Canon EPA-3000」；キャノン（株）製）を用いて露光処理し、120℃にて90秒間加熱処理を施し、2.38質量％TMAH（テトラメチルアンモニウムヒドロキシド）水溶液を用いて現像処理してホトレジストパターンを形成した。このホトレジストパターンの形成により、パターン径180.1 nmのホールパターンを形成した。

【0089】

次に、このホールパターン上に、上記被覆形成剤を塗布し、116℃で60秒間加熱処理し、該ホールパターンの微細化処理を行った。

【0090】

続いて、基板を純水に30秒間接触させて被覆形成剤の除去（エッジリンス）を行った。そのときのホールパターンのパターン径は158.2 nmであった。

【0091】

このとき得られたパターンは良好なプロファイルを有し、またデバイスに汚染を生じさせる原因となり得るパーティクルの発生は確認されなかった。

【0092】

（実施例2）

実施例1において、被覆形成剤の除去液として $\gamma$ -ブチロラクトンとアニソールの混合溶媒（混合比95：5（質量比））を用いた以外は、実施例1と同様の方法で微細パターン化処理を行った。得られたパターンは実施例1の場合と同様に微細化され、良好なプロファイルを有し、またデバイスに汚染を生じさせる原因となり得るパーティクルの発生は確認されなかった。

【0093】

（実施例3）

実施例1において、被覆形成剤の除去液としてプロピレングリコールモノメチ

ルエーテル（PGME）とプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）の混合溶媒（混合比7：3（質量比））を用い、基板と純水との接触時間を60秒間としてエッジリンスを行った以外は、実施例1と同様の方法で微細パターン化処理を行った。得られたパターンは実施例1の場合と同様に微細化され、良好なプロファイルを有し、またデバイスに汚染を生じさせる原因となり得るパーティクルの発生は確認されなかった。

## 【0094】

## （比較例1）

実施例1において、被覆形成剤の除去工程を行わなかった以外は、実施例1と同様の方法で微細パターン化処理を行った。得られたパターンは実施例1の場合と同様に微細化されたものの、デバイスに汚染を生じさせる原因となり得るパーティクルが観察された。

## 【0095】

## （比較例2）

実施例1において、被覆形成剤の除去液としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）単独溶媒を用いた以外は、実施例1と同様の方法で微細パターン化処理を行った。得られたパターンは実施例1の場合と同様に微細化されたものの、基板端縁部において、不要な被覆形成剤の除去が完全ではなく、ホトレジストパターンと、該ホトレジストパターン間の被覆形成剤との界面が不均一で、デバイスに汚染を生じさせる原因となり得るパーティクルの原因となり得る結果であった。

## 【0096】

## 【発明の効果】

以上詳述したように本発明によれば、ホトレジストパターン（マスクパターン）を有する基板上に被覆形成剤を塗布し、これを熱処理して被覆形成剤を熱収縮させ、該被覆形成剤の熱収縮力を利用してホトレジストパターン間隔を狭め、次いで上記塗膜を除去する微細パターンの形成方法を利用した技術において、被覆形成剤の塗布後、基板の端縁部・裏面部に付着した不要な被覆形成剤を除去する工程を設けたことにより、良好なプロファイルの微細パターンを形成することがで

き、またデバイスの汚染の原因となり得るパーティクルの発生を防止することができた。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ホトレジストパターン（マスクパターン）を有する基板上に被覆形成剤を被覆してパターン形成を行う微細パターンの形成方法において、パターン寸法の制御性に優れるとともに、良好なプロファイルおよび半導体デバイスにおける要求特性を備えた微細パターンを得ることができ、さらにデバイスの汚染の原因となり得るパーティクルの発生を防止した、微細パターンの形成方法を提供する。

【解決手段】 ホトレジストパターンを有する基板上にパターン微細化用被覆形成剤を被覆する工程、基板の端縁部および／または裏面部に付着した不要な被覆形成剤を除去する工程、熱処理により該被覆形成剤を熱収縮させ、その熱収縮作用を利用してホトレジストパターン間の間隔を狭小せしめる工程、および上記被覆形成剤を除去する工程を含む、微細パターンの形成方法。

【選択図】 なし

特2002-186198

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-186198
受付番号	50200935486
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成14年 6月27日

### <認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年 6月26日
-------	-------------

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000220239]

1. 変更年月日 1990年 8月30日

[変更理由] 新規登録

住 所 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地

氏 名 東京応化工業株式会社